

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-259253

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

BEST AVAILABLE COPY

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
C08F212/14
C08F220/04
C08F220/10
C08F222/04
C08K 9/02
C09D 5/24
C09D 11/00
H01B 1/00
H01B 1/22
// B22F 1/02

(21)Application number : 09-067746

(71)Applicant : HAYAKAWA RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 21.03.1997

(72)Inventor : SAKURAI TOSHIO
YAMADA KOSAKU
KIMURA TETSUYA

(54) METAL-COATED PARTICLE AND CONDUCTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject particle highly improved in the adhesivity of the surface of a synthetic resin to a metal coating layer and capable of expressing excellent electric conductivity by using the copolymer of a specific monomer mixture for synthetic resin particles and covering the surfaces of the synthetic resin particles with metal coating films.

SOLUTION: The particles comprise (A) synthetic resin particles comprising the copolymer of a monomer mixture comprising (i) a carboxyl group-containing monomer and (ii) a multi-functional monomer and (B) metal coating films formed on the surfaces of the component A. The monomer mixture for the component A preferably comprises 1-30wt.% of the component (i) and 5-99wt.% of the component (ii). The component A preferably has a particle diameter distribution having a variation coefficient of $\leq 20\%$.

The component B preferably comprises coating films each having a thickness of $\geq 0.02\mu\text{m}$. The particles comprising the components A and B preferably have an average particle diameter of 1-500 μm . When mixed and kneaded with a thermoplastic resin, a rubber, a coating, etc., the particles are thereby expected to give excellent electric conductivity without causing the peeling of the metal coating films.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259253

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 J 3/12	C E Z	C 0 8 J 3/12	C E Z Z
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	
220/04		220/04	
220/10		220/10	
222/04		222/04	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-67746	(71) 出願人	591000506 早川ゴム株式会社 広島県福山市箕島町南丘5351番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月21日	(72) 発明者	櫻井 俊男 広島県福山市箕島町南丘5351番地 早川ゴ ム株式会社内
		(72) 発明者	山田 功作 広島県福山市箕島町南丘5351番地 早川ゴ ム株式会社内
		(72) 発明者	木村 哲也 広島県福山市箕島町南丘5351番地 早川ゴ ム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外9名)

(54) 【発明の名称】 金属被覆微粒子及び導電性材料

(57) 【要約】

【課題】 合成樹脂表面と金属被覆層との密着性が一段と向上した、高強度の金属被覆微粒子を得る。

【解決手段】 この金属被覆微粒子は、合成樹脂微粒子と、その表面に形成された金属膜とを具えており、前記合成樹脂微粒子は、カルボキシル基含有モノマーと多官能モノマーとを含有するモノマー混合物を重合させた共重合体からなる。この金属被覆微粒子では、金属膜の剥離が防止され、被覆処理後の洗浄工程における耐超音波性、可塑性樹脂との混練安定性、圧着処理による導通安定性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂微粒子と、その表面に形成された金属膜とを具える金属被覆微粒子において、前記合成樹脂微粒子が、カルボキシル基含有モノマーと多官能モノマーとを含有するモノマー混合物を重合させた共重合体からなることを特徴とする、金属被覆微粒子。

【請求項2】 前記モノマー混合物が、1～30重量%のカルボキシル基含有モノマーと5～99重量%の多官能モノマーとを含有することを特徴とする、請求項1記載の金属被覆微粒子。

【請求項3】 前記カルボキシル基含有モノマーが、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、アクリル酸ダイマー、メタアクリル酸ダイマー、アクリロイルオキシアルキルマレイン酸モノエステル、メタアクリロイルオキシアルキルマレイン酸モノエステル、アクリロイルアルキルフタル酸モノエステル、メタアクリロイルアルキルフタル酸モノエステル、ビニル安息香酸、無水マレイン酸、及び無水イタコン酸からなる群より選択した1種以上のモノマーであることを特徴とする、請求項1又は2記載の金属被覆微粒子。

【請求項4】 前記多官能モノマーが、アクリル酸エステル及びメタアクリル酸エステルの少なくとも一方であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項記載の金属被覆微粒子。

【請求項5】 前記合成樹脂微粒子が、変動係数20%以下の粒径分布を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項記載の金属被覆微粒子。

【請求項6】 前記金属被覆微粒子が、1～500 μ mの平均粒径を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項記載の金属被覆微粒子。

【請求項7】 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、塗料、インキ及び接着剤からなる群より選択した少なくとも1種のマトリックス材料と金属被覆微粒子とからなる導電性材料において、請求項1～6のいずれか一項記載の金属被覆微粒子が含まれていることを特徴とする、導電性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属被覆微粒子及び異方導電性膜、導電性塗料、導電性インキ、導電性接着剤、電気接点粒子等の導電性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、導電性ペースト、導電性接着剤等の導電性材料としては、金、銀、ニッケル等の金属粉末を樹脂ペースト、硬化性樹脂液に混合したものが利用されていた。しかし、金属粉末は、粒子径が不均一なため、多量に混合することが必要であり、また、保存中に金属粉末が沈澱するなど、電気伝導性が安定しない等の

欠点があった。

【0003】近年、金属粉末の代わりに、粒子径や直径が比較的均一なガラスビーズ、シリカビーズ、ガラス繊維チップ、合成樹脂微粒子等の材料の表面に、金、銀、ニッケル等の被膜を施して、導電性を付与した微粒子が開発され、利用されている。

【0004】これら微粒子のうち、特に粒子径が均一な金属被覆合成樹脂微粒子は、可塑性の合成樹脂膜や合成樹脂接着剤中に混合分散されて、圧着方向にのみ導通する異方導電性材料の製造に利用されている。しかし、かかる微粒子は、樹脂と金属との密着性が悪く、そのため、合成樹脂微粒子を多孔質化させたり、エッチングにより合成樹脂表面に凹凸を発生させて、アンカー効果をもたせる等の必要があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このようにして製造された金属被覆層は、可塑性樹脂と混練して異方導電性材料を製造する際に、剪断応力や振動により剥離することがあった。また、かかる金属被覆層は、導通処理の際に加えられる圧力により剥離することもあった。

【0006】更に、前述したように合成樹脂微粒子を多孔質化したり、酸化分解や加水分解を起こすエッチング処理をすると、合成樹脂微粒子の強度が著しく低下し、あるいは粒子径が小さくなって、圧着処理の際、粒子自体が破壊されたり、圧縮変形したまま回復しない等の問題が生じる。結果として、かかる金属被覆が合成樹脂微粒子から剥離するなどして、導通に不良をきたすことが多かった。

【0007】本発明の目的は、合成樹脂表面と金属被覆層との密着性が一段と向上した、高密着性の金属被覆微粒子を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、合成樹脂微粒子と、その表面に形成された金属層とを具える金属被覆微粒子に関する。本発明では、この合成樹脂微粒子の少なくとも表面部は、実質的に、カルボキシル基含有モノマーと多官能モノマーとを含有するモノマー混合物を重合させた共重合体からなる。

【0009】本発明者等は、合成樹脂微粒子に、極性の高いカルボキシル基を含有させることにより、合成樹脂表面と金属被覆層との密着性が著しく向上することを見出した。本発明にかかる合成樹脂微粒子は、表面を化学処理しなくても、金属被覆層と十分な密着性を有する。また、かかる合成樹脂微粒子は、温和な条件下に化学メッキ処理を施しても優れた密着性を示す。

【0010】本発明の金属被覆微粒子は、金属層の剥離が防止され、被覆処理後の洗浄工程における耐超音波性、可塑性樹脂との混練安定性、圧着処理による導通安定性に優れる。また、本発明にかかる合成樹脂微粒子は、化学メッキ処理による損傷が少ないため、圧縮回復

性をメッキ処理前と同等又はそれに近い状態に維持することができる。このため、本発明の金属被覆微粒子は、圧着処理による破壊や、永久潰れ変形が起こらず、完全な導通を半永久的に維持することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明にかかる合成樹脂微粒子は、カルボキシル基含有モノマーと多官能モノマーとを含むモノマー混合物の共重合体である。この合成樹脂微粒子は、水系懸濁重合により製造することができる。

【0012】カルボキシル基含有モノマーには、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、アクリル酸ダイマー、メタアクリル酸ダイマー、モノ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）マレエート、モノ（（メタ）アクリロイルオキシプロピル）マレエート、モノ（（メタ）アクリロイルオキシブチル）マレエート等の（メタ）アクリロイルオキシアルキルマレイン酸モノエステルや、モノ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）フタレート、モノ（（メタ）アクリロイルオキシプロピル）フタレート、モノ（（メタ）アクリロイルオキシブチル）フタレート等の（メタ）アクリロイルオキシアルキルフタル酸モノエステルが含まれ、ビニル安息香酸等のカルボン酸モノマーの他に、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物モノマーも含まれる。

【0013】本発明では、これらカルボキシル基含有モノマーのうち一種以上を、全モノマー混合物中、1～30重量%、好ましくは3～15重量%用いる。含有量が1重量%より少ないと、金属被膜の密着性が向上しない。一方、含有量が30重量%を超えると、化学メッキ処理においてアルカリ膨潤を起こして好ましくない。

【0014】多官能モノマーには、エチレンジ（メタ）アクリレート、プロピレンジ（メタ）アクリレート、ブチレンジ（メタ）アクリレート、ヘキシレンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジ（メタ）アリルエーテル、ジ（メタ）アリルフタレート、トリ（メタ）アリルイソシアヌレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールデカ（メタ）アクリレート等が含ま

れる。本発明では、これら多官能モノマーのうち一種以上を、全モノマー混合物中、5～99重量%、好ましくは10～97重量%用いる。

【0015】尚、これら多官能モノマーは、純品として市販される場合は少なく、ほとんどの場合、不純物若しくは類似のモノマーが含まれている。しかし、かかる市販品でも、表示成分として50%以上であれば、本発明において使用することができる。これら多官能モノマーのうち、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーは、非重合性の不純物がほとんどなく、最も好ましい。

【0016】本発明では、上記二種の必須モノマーの他に、一種以上の単官能モノマーを併用してもよい。単官能モノマーには、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸トリフロロエチル、（メタ）アクリル酸ペンタフロロプロピル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、酢酸プロピル、（メタ）アクリロニトリル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等が含まれる。

【0017】多くの単官能モノマーを含有させると、得られる合成樹脂微粒子の圧縮回復性が低下する。このため、含有させる単官能モノマーの量は、モノマー混合物中、70重量%以下が好ましい。より一層高い圧縮回復性を得るには、40重量%以下の単官能モノマーが好ましい。

【0018】モノマー混合物は、公知の油性ラジカル開始剤を用いて重合することができる。油性ラジカル開始剤には、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルオクタノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等が含まれる。これらの油性ラジカル開始剤は、モノマー混合物100重量部に対し、0.1～5重量部用いる。

【0019】また、モノマー混合物中には、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、1-メルカプトオクタン、3-メルカプトオクタン、1-メルカプトデカン、3-メルカプトデカン、1-メルカプトドデカン、3-メルカプトドデカン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン等がある。

【0020】一般に、多官能モノマー成分が多い重合体は、重合後三次元高分子となる。特に懸濁重合において

は、かかる重合体は、1分子が1微粒子になると考えられている。このため、一般には、粒径を調節すれば、分子量を調節する必要がなく、連鎖移動剤は用いられない。しかし、金属被覆処理後、或いは電気部品に組み込まれた後に、金属被覆微粒子に耐熱性が要求される場合、重合末端を連鎖移動剤と反応させて、重合反応を停止させるのが好ましい。連鎖移動剤は、モノマー混合物100重量部に対し、10重量部以下、好ましくは0.05～3重量部添加することができる。

【0021】連鎖移動剤を用いない場合は、熱分解開始温度は200℃前後である。これに対し、連鎖移動剤を0.1重量部添加すると、熱分解開始温度は260℃以上に上昇する。しかし、連鎖移動剤を10重量部以上添加すると、重合体が短い分岐高分子の架橋体となり、強度が低下するばかりでなく、粒子中に残存して、金属メッキの密着性を低下させる。

【0022】水系懸濁重合を行うための懸濁安定剤としては、ゼラチン、澱粉、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、完全又は部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルキルエーテル、スチレン/マレイン酸塩交互共重合体、イソブチレン/マレイン酸塩交互共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸塩、ポリ(メタ)アクリルアミド等の水溶性高分子の他に、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の難水溶性無機塩等があり、本発明では、これらの懸濁安定剤を単独又は2種以上混合して用いることができる。

【0023】重合方法としては、公知の方法を用いることができる。所定量の懸濁安定剤を溶解又は分散させた水溶液を、コンデンサー及び攪拌機付加熱缶に仕込む。重合開始剤等の助剤をモノマー混合物に添加して溶解する。この溶解液を加熱缶内に仕込み、激しく攪拌して、微粒子に分散させる。次いで、これら微粒子を加熱して重合させた後、洗浄、乾燥して、合成樹脂微粒子を得る。

【0024】得られた合成樹脂微粒子は、そのまま金属被覆することができる。しかし、異方導電性膜や異方導電性接着剤に応用する場合は、均一な粒径分布の合成樹脂微粒子が好ましい。かかる微粒子は、粒径分布の変動係数、即ち、平均粒径に対する標準偏差の割合が、2.0%以下、好ましくは1.0%以下である。

【0025】また、母材である合成樹脂微粒子の粒径分布が均一であれば、化学メッキ工程において、凝集塊が発生し難く、一次粒子のみの分散性のよい金属被覆粒子が得られる傾向にある。

【0026】したがって、上記の如く均一な粒子が必要な場合は、篩別法、風力法、水ひ法等の公知の手段により分級する。分級は、金属被覆工程の後でもよいが、母材、即ち合成樹脂微粒子の段階の方が、粒子の比重がば

らつかず好ましい。

【0027】以上のようにして製造した合成樹脂微粒子には、公知の方法を利用して金属膜が被覆される。その際、かかる合成樹脂微粒子は、母材にカルボキシル基が含まれるため、強アルカリによるエッチング処理は好ましくない。そのため、本発明の金属被覆微粒子では、母材を痛めない温和な方法を用いるのが好ましい。増感処理及び活性化処理の少なくとも一方を行うのが好ましい。

【0028】本発明では、物理的な金属蒸着法、或いは化学的な無電解メッキ法を用いて金属膜を被覆することができる。金属としては導電性があればよく、蒸着法においては、金、銀、銅、アルミニウム、クロム等が用いられ、無電解メッキ法では、金、銀、銅、ニッケル等が用いられる。これらの金属膜は2層以上被覆してもよい。

【0029】例えば、無電解メッキ法においては、硝酸銀、シアン化銀、シアン化金カリウム、硫酸ニッケル等の金属塩溶液に、アンモニア水等のアルカリを加え、これに本発明にかかる合成樹脂微粒子を、十分に表面を濡らせながら添加し、分散させる。その後、ホルマリン、ブドウ糖、酒石酸、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素等の水溶液を、徐々に添加して、金属イオンを還元し、金属膜を合成樹脂表面に析出させる。

【0030】金属被膜の厚みは、0.02μm以上必要である。導電性材料として十分な伝導度を得るためである。しかし、厚みが5μmを超えると、圧縮による合成樹脂粒子の変形に追従できず、金属被膜が表面から剥離するため好ましくない。

【0031】

【発明の効果】本発明の金属被覆微粒子は、金属被膜と合成樹脂微粒子との密着性がよく、熱可塑性樹脂、ゴム、塗料、接着剤等との混練において、又圧縮により粒子が変形する際にも、金属被膜の剥離がなく、優れた伝導性が得られる。また、本発明にかかる合成樹脂微粒子は、エッチング等の苛酷な処理が施されないため、本来有する強度、圧縮回復性をほぼ維持している。このため、本発明の金属被覆微粒子は、安定した伝導性を発揮することができる。

【0032】本発明では、合成樹脂微粒子と金属被覆微粒子について、20℃における初期10%圧縮弾性率、破断強度、圧縮回復率、粒径分布、金属被膜剥離度、電気抵抗値、金属層の厚みを以下のようにして測定した。

【0033】<20℃における破断強度と初期10%圧縮弾性率>微粒子の硬さ指標には、平松の式〔日鋳誌81、1024(1965)〕を用いた。平松の式では、引張強度が示されているが、本発明では、微粒子の破断強度S。が以下の式で示される。

$$S。 = 2.8 Q / \pi d^2 \quad [kgf/mm^2]$$

(式中、Qは、粒子が圧碎した場合の、破断応力[kg

f)であり、dは、粒子の直径〔mm〕である。)

【0034】図1は、微粒子を圧縮試験機にかけ、この微粒子に加わる圧縮応力と圧縮変形との関係調べたグラフである。破断強度Qは、粒子が圧碎した場合の破断応力である。図1に示すように、微粒子は、圧力をかけていくと変形し、最終的には破壊する。かかる微粒子の破断強度Qを測定し、その値を上記式に代入すれば、微粒子の破壊強度S。が求められる。

【0035】しかし、かかる破壊強度S。は、本発明にかかる微粒子の硬さ指標として適切でない。微粒子の破断強度Qは、正常な状態の微粒子の硬さを正確に反映しないからである。そのため、本発明では、微粒子の初期10%圧縮弾性率(以下「G値」という。)を硬さ指標に用いた。このG値は、微粒子が20℃において直径の10%変形した時に示す圧縮応力を基に計算する。

【0036】図1には、微粒子が10%(d/10で示す。)変形した時の圧縮応力Pを示す。本発明では、この圧縮応力Pを検出し、次式に代入して、変形率100%時の応力に相当する圧縮弾性率に換算する。

$$G = 28P / \pi d^2 \quad [kgf/mm^2]$$

(式中、Pは、粒子が10%変形した時の圧縮応力〔kgf〕で、dは、粒子の直径〔mm〕である。)

【0037】島津微小圧縮試験機〔(株)島津製作所製MCTM-200〕により、試料台上に散布した試料粒子1個について、粒子の中心方向へ荷重をかけ、図1に示すような、荷重-圧縮変位を測定した。直径が最も平均的と観察される異なる5個の粒子について、この操作を繰り返し、それらを平均した。なお、測定温度は20℃、圧縮速度は0.675g/secのモードを用いた。粒子が圧碎した時の荷重を、粒子の破断強度とし

た。

【0038】また、得られた荷重-圧縮変位の結果から、粒子径の初期10%変位時の荷重を求めた。この荷重を、圧縮応力Pとし、上記式に代入して、20℃におけるG値を算出した。

【0039】<圧縮回復率>圧縮回復率は、前記島津微小圧縮試験機MCTM-200を用いて測定した。図2は、変位-荷重曲線を示す。縦軸は荷重、横軸は変位である。試料台上に散布した試料粒子1個について、粒子の中心方向に1grfまで荷重をかけた後、荷重を0grfまで除荷する。この間のデータを変位-荷重曲線に記録し、原点から1grfまでの変位(L₁)に対する、0grfに除荷した際の回復変位(L₂)の測定値の割合を百分率で表わす。この際の圧縮速度は、0.029g/secのモードを用いた。

【0040】<平均粒子径及び粒子径分布の測定>平均粒子径の測定は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターZM/C-256型測定装置を用い、約3万個を測定して平均化した。使用に際しては、同社製標準粒子を用いて校正した。但し、平均粒子径が

30μmを超える粒子については、光学顕微鏡により測定した。

【0041】<金属被膜剥離度>試験管に約5mgの金属被覆微粒子を入れ、ドライ状態で超音波水層(科学共栄社製、100V、70W、42kHz)で30分処理した後、その一部を透過型光学顕微鏡600倍で観察する。5視野以上で1000微粒子以上観察し、金属被膜が50%以上剥離した微粒子を数え、全観察数に対する割合を測定した。バラツキがあるため、 $\odot < 0.5\%$ 、 $0.5 \leq \odot < 3\%$ 、 $3 \leq \Delta < 10\%$ 、 $10\% \leq \times$ と記号で表記する。

【0042】<電気抵抗値>内径10mmのポリエチレン製円筒に、1.5gの金属被覆微粒子を入れ、円筒に密接するステンレス電極棒を挿入し、5kgの荷重をかけた状態で電極間の体積固有抵抗値を測定した。

【0043】<金属層の厚み>メッキにおいては、金属は100%合成樹脂微粒子にほぼ均一に付着するので、仕込み金属の重量、金属の比重、合成樹脂微粒子の重量、その平均粒径、比重から厚みを計算した。蒸着法においては、電子顕微鏡で測定した。

【0044】

【実施例】

<実施例1>ポリビニルアルコール〔日本合成化学(株)製GH-17、ケン化度87%〕の5%水溶液8,500gを激しく攪拌し、その中に、カルボキシル基含有モノマーとしてメタアクリル酸(和光純薬製)60g(4重量%)と、多官能モノマーとしてペンタエリスリトールテトラアクリレート(新中村化学製)1,440g(96重量%)と、開始剤としての過酸化ベンゾイル20gとモノメトキシハイドロキノン1gとの混合物を、空気下に添加し、微粒子に分散させた。その後、窒素下に80℃に上昇させ、8時間重合した。得られた重合体微粒子を充分水洗した後、分級操作を施し、平均粒子径5.0μm、標準偏差0.24μmの合成樹脂微粒子(変動係数4.80%)を得た。

【0045】この粒子10gを、5%エタノール水溶液100ml中に入れて、10分間超音波(42kHz、出力70W)処理した。次いで、0.1重量%塩化第1スズ水溶液中で増感処理し、次に塩酸酸性0.05重量%塩化パラジウム水溶液中で活性化処理した。その後濾過し、この微粒子を、5.3重量%の硝酸銀、5重量%の28%アンモニア水を含む水溶液300mlに分散させ、攪拌しながら、7重量%のホルマリン水溶液100mlを15分かけて添加して、銀メッキした。その後、得られた微粒子を水洗し、乾燥した。

【0046】得られた粒子について、メッキ前後の圧縮破断強度、圧縮回復率、メッキ粒子の電導度、メッキ厚み、金属被膜剥離度を測定した。結果を表1にまとめた。このメッキ微粒子は、金属膜の剥離が少なく、密着性が良いことがわかった。

【0047】＜実施例2＞実施例1と同様にして、平均粒子径10.2 μ m、標準偏差0.45 μ mの合成樹脂微粒子（変動係数4.41%）を得た。この粒子20gを実施例1と同様にして銀メッキ粒子を得た。微粒子の各特性を測定し、結果を表1にまとめた。この金属メッキ微粒子も、密着性はよく、実用的には問題なかった。

【0048】＜実施例3＞実施例1において、モノマー混合物の組成をメタアクリル酸240g（16重量%）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート630g（42重量%）、1,4-ブタンジオールジアクリレート（日本化薬製）630g（42重量%）に変え、重合開始剤をアゾビスイソブチロニトリル20gに変え、ポリビニルアルコール水溶液の攪拌速度を下げた以外、実施例1と同様にして、平均粒子径30.2 μ m、標準偏差1.20 μ mの合成樹脂微粒子（変動係数3.97%）を得た。これを40gとり実施例1と同様に、銀メッキして、金属被覆微粒子を得た。微粒子の各特性を測定し、その結果を表1にまとめた。このメッキ微粒子も実用的に問題はなかった。

【0049】＜実施例4＞実施例3において、モノマー混合物の組成を、アクリル酸150g（10重量%）、アクリル酸ブチル1,050g（70重量%）、1,6-ヘキサメチレンジアクリレート300g（20重量%）に変え、攪拌速度を更に下げた以外は、実施例3と同様にして、懸濁重合を行った。得られた微粒子を篩別して、平均粒子径250 μ m、標準偏差24 μ mの合成樹脂微粒子（変動係数9.60%）を得た。

【0050】この粒子に、日本電子株式会社製スパッタリング装置JFC-1300を用いて、アルゴン存在下に金を塗布した。球状の粒子表面になるべく全体に金が付着するように、60秒間30mAでスパッタ処理した後、粒子を試料台上で転がしてかきまぜ、更にスパッタする方法で、3回スパッタ処理した。この金被覆粒子をしていて、金属層を強制的に剥離させ、電子顕微鏡でその厚みを測定した。その他の測定結果を含め表1にまとめて示した。

【0051】＜実施例5＞実施例2で製造した金メッキ粒子を、エポキシ樹脂セメダイン株式会社製スーパーC主剤中に2重量%混合し、更に硬化剤を主剤と同量混合し、熱硬化性異方導電性接着剤（導電性材料）を製造した。この導電性材料を10mm×50mm×1mmのステンレス板の先端に約1.0mm×10mm×1mmに塗

布し、ここに同じ大きさのステンレス板をはすかいに接触させ、ステンレス板間を0.8mm以上に保って硬化させた後、2枚のステンレス板間の導電性をテスターで測定したところ、電流は流れなかった。

【0052】一方、別にこの導電性材料を、同型のステンレス板に、10mm×10mm×0.05mmに塗布し、他のステンレス板を重ね、2枚のステンレス板が直接接触しないように圧着した。その後硬化させ、テスターで測定すると、導電性を示した。

【0053】＜比較例1＞実施例1において、ペンタエリスリトールテトラアクリレートを1,500g（100重量%）として、メタアクリル酸を用いない以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径5.1 μ m、標準偏差0.22 μ mの合成樹脂微粒子を得た。この微粒子を、実施例1と同様にして、銀メッキ微粒子を製造した。これら微粒子の特性値を表1にまとめた。本例の金属被覆微粒子は、実施例1のものに比べ、抗剥離性が劣る。

【0054】＜比較例2＞比較例1で製造した合成樹脂微粒子を、10重量%苛性ソーダ水に室温で1時間浸漬してエッチングし、水洗した後、実施例1と同様にして、銀メッキ微粒子を製造した。本例の微粒子は、実施例1のものに比べ、メッキ後の破断強度、圧縮回復率が劣る。

【0055】＜比較例3＞実施例1において、モノマー混合物を、ジビニルベンゼン60g（和光純薬製）（4重量%）、スチレン1,440g（和光純薬製）（96重量%）に変えた以外、実施例1と同様にして平均粒子径7.5 μ mの樹脂微粒子を得た。この微粒子15gを、実施例1と同様にして、銀メッキ微粒子を製造した。これら微粒子の特性値を表1にまとめた。本例の微粒子は、抗剥離性が著しく劣った。

【0056】＜比較例4＞実施例4において、アクリル酸ブチルを1,200g（80重量%）及び1,6-ヘキサメチレンジアクリレートを300g（20重量%）として、アクリル酸を用いない以外は、実施例4と同様にして、金属蒸着粒子を得た。蒸着前の平均粒子径は252 μ m、標準偏差26 μ mであった。本例の金属被覆微粒子は、実施例4のものに比べ、抗剥離性が劣る。

【0057】

【表1】

11

12

実 験 物 性 値		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
母 粒 子	初期10%弾性率 (kgf/mm ²)	64	62	35	11	65	65	31	8
	破 断 強 度 (kgf/mm ²)	108	110	91	80	105	106	20	76
	圧 縮 回 復 率 (%)	91	94	75	51	95	95	33	55
金 属 被 覆 微 粒 子	初期10%弾性率 (kgf/mm ²)	70	66	38	15	68	72	32	10
	破 断 強 度 (kgf/mm ²)	102	105	90	78	96	53	14	69
	圧 縮 回 復 率 (%)	89	92	72	50	88	70	33	48
金 属 層 の 厚 み (μm)	0.07	0.08	0.10	0.04	0.07	0.08	0.08	0.04	0.04
	体積固有抵抗値 (Ω-cm)	2.0X10 ⁻³	2.0X10 ⁻³	1.5X10 ⁻³	1.5X10 ⁻¹	1.0X10 ⁻³	1.5X10 ⁻³	5X10 ⁻²	1X10 ⁻¹
	剥離度* (%)	0分	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
子	30分	◎	◎	◎	◎	△	△	×	×

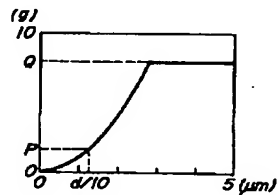
* ◎ <0.5 %、○ 0.5~3 %、△ 3~10%、× >10%

【図面の簡単な説明】

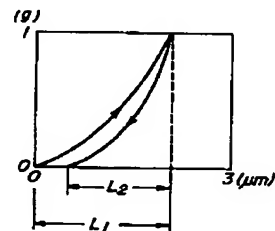
*る。

【図1】圧縮応力と圧縮変形との関係を示すグラフであ*20 【図2】圧縮回復を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 K 9/02

C 0 8 K 9/02

C 0 9 D 5/24

C 0 9 D 5/24

11/00

11/00

H 0 1 B 1/00

H 0 1 B 1/00

C

1/22

1/22

A

// B 2 2 F 1/02

B 2 2 F 1/02 A

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.